

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-330720

(43)Date of publication of application : 22.12.1997

(51)Int.CI.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-173055

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1996

(72)Inventor :
UEHARA MAYUMI
FUJIMOTO HIROYUKI
SUNAKAWA TAKUYA
YAMAZAKI MIKIYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the reaction of a positive electrode material with a nonaqueous electrolyte over a long period, and provide a lithium battery excellent in cycle characteristic in which the lowering of the service capacity is minimized even when charging and discharging are repeated by covering the particle surface of a lithium transition metal compound oxide used in a positive electrode with a compound containing lithium and boron.

SOLUTION: This lithium battery has a positive electrode 1 using a lithium transition metal compound oxide, a negative electrode 2 using a lithium material or a material capable of storing and releasing lithium ion, and a nonaqueous electrolyte. At least a part of the particle surface of the lithium transition metal compound oxide used in the positive electrode 1 is covered with a compound containing lithium and boron. Thus, it is suppressed that the nonaqueous electrolyte is reacted with the lithium transition metal compound oxide of the positive electrode and decomposed, and the drop of the service capacity is moderated to improve the cycle characteristic.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] The lithium cell characterized by covering with the compound containing a lithium and boron a part of grain front face at least] of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode in the lithium cell equipped with the positive electrode using the lithium transition-metals multiple oxide, the negative electrode using the occlusion of a lithium material or a lithium ion, and the material which can be emitted, and nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] The lithium cell characterized by covering with the multiple oxide containing a lithium and boron a part of grain front face [at least] of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode in the lithium cell indicated to the claim 1.

[0001]

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0002]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the lithium cell equipped with the positive electrode which used the lithium transition-metals multiple oxide, the negative electrode using the occlusion of a lithium material or a lithium ion, and the material which can be emitted, and nonaqueous electrolyte, and it is related with the lithium cell which improved the positive electrode using the lithium transition-metals multiple oxide.

[0003]

[Prior art] In recent years, as a new style rechargeable battery of high power and a high-energy density, nonaqueous electrolyte is used for the electrolytic solution and the lithium cell which was made to perform electric discharge and charge using oxidization of a lithium and the reduction came to be used.

[0004] Here, as such a lithium cell, while using the occlusion of a lithium material or a lithium, and the material which can be emitted for a negative electrode, what used the lithium transition-metals multiple oxide containing a lithium and transition metals for the positive electrode is known.

[0005] However, in the case of the conventional lithium cell which used the lithium transition-metals multiple oxide for the positive electrode in this way, at the time of the cycle which performs charge and discharge, it reacted with the lithium transition-metals multiple oxide which nonaqueous electrolyte used for the positive electrode, and decomposed, when carried out by repeating charge and discharge, electric discharge capacity fell gradually, and there was a problem that a cycle property was bad.

[0006] For this reason, it is a titanium sulfide TiS_2 about the front face of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode also in the former. Molybdenum sulfide MoS_2 It covers with a grade partially and suppressing that a lithium transition-metals multiple oxide and nonaqueous electrolyte react was developed.

[0007] However, it is TiS_2 in this way. MoS_2 When the front face of a lithium transition-metals multiple oxide was covered and 200 or more cycles of charges and discharges were performed although the reaction of a lithium transition-metals multiple oxide and nonaqueous electrolyte was suppressed to some extent, there was a problem that electric discharge capacity still fell by decomposition of nonaqueous electrolyte etc.

[0008]

[Object of the Invention] The positive electrode where this invention used the lithium transition-metals multiple oxide, and the occlusion of a lithium or a lithium ion and the negative electrode using the material which can be emitted, It is what makes it a technical problem to solve the above problems in the lithium cell equipped with nonaqueous electrolyte. [when that nonaqueous electrolyte reacts with the lithium transition-metals multiple oxide used for the positive electrode, and decomposes carries out by fully being suppressed and repeating charge and discharge] Let it be a technical problem for it to be rare for electric discharge capacity to fall gradually, and to obtain the lithium cell excellent in the cycle property which is stabilized over a long period of time and can be used.

[0009]

[The means for solving a technical problem] In the lithium cell in this invention, in order to solve the above technical problems, in the lithium cell equipped with the positive electrode which used the lithium transition-metals multiple oxide, the negative electrode using the occlusion of a lithium material or a lithium ion, and the material which can be emitted, and nonaqueous electrolyte, a part of grain front face [at least] of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode was covered with the compound containing a lithium and boron.

[0010] And if a part of grain front face [at least] of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode is covered with the compound containing a lithium and boron like the lithium cell in this invention [when the reaction of this positive-electrode material and nonaqueous electrolyte carries out by coming to be suppressed over a long period of time, and repeating charge and discharge] Nonaqueous electrolyte decomposes by the reaction with a positive-electrode material like before, that electric discharge capacity falls gradually decreases, and the lithium cell excellent in the cycle property comes to be obtained.

[0011] As a compound containing the lithium which covers the grain front face of a lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode in the lithium cell in this invention here, and boron Although various compounds, such as a compound nitride containing a lithium and boron and a multiple oxide containing a lithium and boron, can be used It is desirable still

desirable to use the multiple oxide which contains a lithium and boron especially, and it is LiBO_2 . $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Using is desirable. It is thought that the direction of the multiple oxide containing a lithium and boron is excellent in the permeability of a lithium ion compared with the compound nitride containing a lithium and boron etc., a degradation of the positive-electrode material by charge and discharge etc. is suppressed, and the cycle property of this improves more.

[0012] Moreover, if there are few amounts of the compound containing this lithium and boron in covering the front face of the above-mentioned lithium transition-metals multiple oxide with the compound which contains a lithium and boron in this way If the amount of the compound containing this lithium and boron increases too much while it becomes impossible to fully suppress decomposition of the nonaqueous electrolyte by the contact to a positive-electrode material and nonaqueous electrolyte etc. Since the occlusion of the lithium in the compound containing this lithium and boron itself and exudation capacity are low, the occlusion of the lithium as the whole positive electrode and exudation capacity decline and a cycle property also becomes bad, The amount of the compound which contains an above-mentioned lithium and above-mentioned boron preferably is made to become the 0.1-20 mol domain of % to the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode.

[0013] Moreover, in the lithium cell in this invention, the lithium transition-metals multiple oxide which can use what considers as the occlusion of a lithium ion and the material which can be emitted, and is generally conventionally used as a lithium transition-metals multiple oxide used as a positive-electrode material, for example, is expressed with the following structure expression (1) and (2) can be used. When the lithium transition-metals multiple oxide which is especially shown with the following structure expression (1) and which contains a lithium, nickel, and cobalt at least is used, since an occlusion and the capacity to emit are excellent in the lithium ion in this lithium transition-metals multiple oxide, the lithium cell which was more excellent in the cycle property is obtained, and comes and is desirable.

[0014]

Lix Niy Coz M1-y-z Oa (1)

They are at least one sort of elements with which M is chosen into this [structure expression (1) from B, Na, Mg, aluminum, Si, K, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, and W. x, y, z, and a are $0 < x < 1.3$, $0.5 \leq y+z \leq 1$, and $1.8 \leq a \leq 2.2$, and x changes with charges and discharges]

[0015]

Lix Fey Tiz M1-y-z Oa (2)

They are at least one sort of elements with which M is chosen into this [structure expression (2) from B, Na, Mg, aluminum, Si, K, calcium, Sc, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, W, Co, and nickel. x, y, z, and a are $0 < x < 1.3$, $0.5 \leq y+z \leq 1$, and $1.8 \leq a \leq 2.2$, and x changes with charges and discharges]

[0016] moreover, in the lithium cell in this invention, as a negative-electrode material used for a negative electrode Besides lithium alloys, such as a metal lithium, Li-aluminum, Li-In and Li-Sn, Li-Pb, Li-Bi, Li-Ga, Li-Sr, Li-Si, Li-Zn, Li-Cd, Li-calcium, and Li-Ba Carbon materials, such as an occlusion of a lithium ion, a graphite which can be emitted, corks, and the organic substance baking field, can be used.

[0017] Moreover, the nonaqueous electrolyte currently generally used conventionally can be used as nonaqueous electrolyte used in the lithium cell in this invention.

[0018] and -- the solvent in this nonaqueous electrolyte ***** -- organic solvents, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, dimethyl carbonate, dimethyl sulfoxide, an acetonitrile, butylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, and diethyl carbonate, -- one sort -- or two or more sorts can be combined and it can be used

[0019] Moreover, as a solute melted in the above-mentioned solvent in this nonaqueous electrolyte, they are trifluoromethane sulfonic-acid lithium LiCF_3SO_3 , the hexafluoro phosphoric-acid lithium LiPF_6 , the lithium perchlorate LiClO_4 , the tetrapod fluoroboric-acid lithium LiBF_4 , and the trifluoromethane sulfonic-acid imide lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, for example. The lithium compound of a grade can be used.

[0020]

[Example] Hereafter, about the lithium cell concerning this invention, while an example is given and explaining concretely, the lithium cell concerning the example of this invention gives the example of a comparison, and shows clearly that it excels in respect of a cycle property etc. In addition, the lithium cell in this invention is not limited to the thing of the example shown below, in the domain which does not change the summary, can be changed suitably and can be carried out.

[0021] (Example 1) In the lithium cell in this example, while the positive electrode and negative electrode which were produced as follows were used, the lithium secondary battery which became the flat type whose thickness a diameter which is shown in drawing 1 is 24.0mm, and is 3.0mm was obtained using the nonaqueous electrolyte prepared as follows.

[0022] If it hits producing [production of positive electrode] positive electrode, it is Li_2CO_3 . Fe_2O_3 LiFeO_2 which heat-treats this mixture at 850 degrees C under the dry-air ambient atmosphere for 20 hours, this is in the Ishikawa type **, grinds it in a mortar, and uses it for a positive-electrode material after that after making it the rate of a mole ratio 1:1 and making it mix in a mortar Powder was obtained.

[0023] And this positive-electrode material LiFeO_2 Compound nitride Li_3BN_2 which contains a lithium and boron in powder It is the positive-electrode material LiFeO_2 moreover. Powder and lithium boron compound nitride Li_3BN_2 As it becomes the rate of a mole ratio 10:1, after mixing, this mixture is heat-treated at 650 degrees C for 10 hours, and it is the above-mentioned positive-electrode material LiFeO_2 . It is this lithium boron compound nitride Li_3BN_2 about a powdered front face. It was made to cover.

[0024] subsequently -- such -- positive-electrode material LiFeO_2 a powdered front face -- Li_3BN_2 the covered material, the

acetylene black which is an electric conduction agent, and the polyvinylidene fluoride which is a binding agent -- the weight ratio 90:6:4 -- comparatively -- coming out -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- adjusting -- this positive electrode -- a mixture -- 2 t/cm² After having pressurized by the pressure and casting to disc-like [with a diameter of 20mm], this was heat-treated at 250 degrees C for 2 hours, and the positive electrode was produced

[0025] In producing [production of negative electrode] negative electrode, the rolling plate of the metal lithium of predetermined thickness was pierced to disc-like [with a diameter of 20mm], and the negative electrode was produced.

[0026] The mixed solvent which mixed propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane by the volume ratio of 1:1 in preparing [manufacture of nonaqueous electrolyte] nonaqueous electrolyte is used, and it is a lithium perchlorate LiClO₄ as a solute to this mixed solvent. It was made to melt at a rate of one mol/l., and nonaqueous electrolyte was prepared.

[0027] In producing [production of cell] cell As shown in drawing 1, the separator 3 which made the above-mentioned nonaqueous electrolyte impregnate is put between the disk-like positive electrodes 1 and the negative electrodes 2 which were produced as mentioned above. These are made to hold in the cell can 4 formed of positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b. While connecting the positive electrode 1 to positive-electrode can 4a through collection **** 5 of positive electrodes, the negative electrode 2 was connected to negative-electrode can 4b through collection **** 6 of negative electrodes, this positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b were electrically insulated with the insulating packing 7 made from polypropylene, and the lithium secondary battery was produced. And the chemical energy produced inside this lithium secondary battery was taken out from the ends child of positive-electrode can 4a and negative-electrode can 4b to the exterior as electrical energy.

[0028] (Example 1 of a comparison) LiFeO₂ produced like the above-mentioned example 1 as a positive-electrode material in producing a positive electrode in this example of a comparison While using powder, it is this positive-electrode material LiFeO₂. Lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ of the above [a powdered front face] It was made not to cover, and, other than this, was alike, therefore the lithium secondary battery was produced like the above-mentioned example 1.

[0029] (Example 2) In this example, it hits producing a positive electrode, and is Li₂ Co₃. TiO₂ As it became the rate of a mole ratio 1:2, after making it mix within a mortar, LiTiO₂ which heat-treats this mixture at 850 degrees C under the dry-air ambient atmosphere for 20 hours, this is in the Ishikawa type **, grinds it in a mortar, and uses it as a positive-electrode material after that Powder was obtained.

[0030] And this positive-electrode material LiTiO₂ Powder and lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ used in the above-mentioned example 1 After mixing at a rate of a mole ratio 10:1, this mixture is heat-treated at 650 degrees C for 10 hours, and it is the positive-electrode material LiTiO₂. It is lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ about a powdered front face. It was made to cover, and, other than this, was alike, therefore the lithium secondary battery was produced like the above-mentioned example 1.

[0031] (Example 2 of a comparison) LiTiO₂ obtained in the above-mentioned example 2 as a positive-electrode material in producing a positive electrode in this example of a comparison While using powder, it is this positive-electrode material LiTiO₂. Lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ of the above [a powdered front face] It was made not to cover, and, other than this, was alike, therefore the lithium secondary battery was produced like the above-mentioned example 1.

[0032] (Example 3) In this example, it hits producing a positive electrode, and they are LiOH and nickel (OH)₂ and Co (OH)₂. As it becomes the rate of a mole ratio 2:1:1, after mixing within a mortar, LiNi_{0.5} Co_{0.5} O₂ which heat-treats this mixture at 750 degrees C under the dry-air ambient atmosphere for 20 hours, this is in the Ishikawa type **, grinds it in a mortar, and uses it as a positive-electrode material after that Powder was obtained.

[0033] And this positive-electrode material LiNi_{0.5} Co_{0.5} O₂ Powder, Lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ used in the above-mentioned example 1 After mixing at a rate of a mole ratio 10:1, this mixture is heat-treated at 650 degrees C for 10 hours. Above-mentioned positive-electrode material LiNi_{0.5} Co_{0.5} O₂ It was made to make a powdered front face cover with lithium boron compound nitride Li₃ BN, and, other than this, it was boiled, therefore the lithium secondary battery was produced like the above-mentioned example 1.

[0034] (Example 3 of a comparison) LiNi_{0.5} Co_{0.5} O₂ obtained in the above-mentioned example 3 as a positive-electrode material in producing a positive electrode in this example of a comparison While using powder This positive-electrode material LiNi_{0.5} Co_{0.5} O₂ It was made not to cover a powdered front face with lithium boron compound nitride Li₃ BN₂ of the above, and, other than this, it was boiled, therefore the lithium secondary battery was produced like the above-mentioned example 1.

[0035] Next, it is 2 the charging current density of 1mA/cm, respectively about each lithium secondary battery of the above-mentioned examples 1-3 and the examples 1-3 of a comparison. Discharge current density 3mA/cm² after making it charge to 4.3V 250 cycle ***** cycle examination was performed for such charge and discharge, having made it discharge to 2.5V and having used this process as 1 cycle. And while the electric discharge capacity of each lithium secondary battery in 1 cycle scale division was measured, the electric discharge capacity of each lithium secondary battery in 250 cycle scale division was measured, it asked for the rate (%) of a capacity degradation of the electric discharge capacity of 250 cycle scale division to the electric discharge capacity of 1 cycle scale division, and the result was shown in the following table 1.

[0036]

[Table 1]

	正極材料	被覆材料	容量劣化率 (%)
実施例 1	LiFeO_2	Li_3BN_2	28
実施例 2	LiTiO_2	Li_3BN_2	28
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	Li_3BN_2	19
比較例 1	LiFeO_2		35
比較例 2	LiTiO_2		35
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$		30

[0037] It is lithium boron compound nitride Li_3BN_2 to the front face of each positive-electrode material which consists of a lithium transition-metals multiple oxide so that clearly from this result. Each lithium secondary battery of examples 1-3 made to adhere Compared with each lithium secondary battery of the examples 1-3 of a comparison which did not make lithium boron compound nitride Li_3BN_2 adhere to the front face of each positive-electrode material, the rate of a capacity degradation becomes low. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ which is the multiple oxide which a cycle property improves, gets down and contains a lithium, nickel, and cobalt as a positive-electrode material especially When it used, the rate of a capacity degradation has decreased more and the cycle property was improving further.

[0038] (Examples 4-8) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ used in the above-mentioned example 3 as a positive-electrode material in these examples as shown in the following table 2 Used powder, the modality of compound containing the lithium which covers the front face of this positive-electrode material, and boron was made to change, and, other than this, it was alike, therefore each lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned example 1.

[0039] Above-mentioned positive-electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ in here As shown in the following table 2 as covering material which covers a powdered front face It sets in the example 4 and is LiB_3O_5 . In an example 5 $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ an example 6 -- setting -- $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ an example 7 -- setting -- LiBO_2 It sets in the example 8 and is $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. It uses and is above-mentioned positive-electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. As it becomes the rate of a mole ratio 10:1, respectively, after mixing powder and these lithium boron multiple oxides, This mixture is heat-treated at 650 degrees C for 10 hours, and it is above-mentioned positive-electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$. It was made to make a powdered front face cover with each above-mentioned lithium boron compound nitride.

[0040] And also about each lithium secondary battery of the examples 4-8 produced as mentioned above, like the aforementioned case, the cycle examination of charge and discharge was performed, it asked for the rate (%) of a capacity degradation of the electric discharge capacity of 250 cycle scale division to the electric discharge capacity of 1 cycle scale division, and the result was shown in the following table 2 together with the case of the lithium secondary battery of the above-mentioned example 3.

[0041]

[Table 2]

	正極材料	被覆材料	容量劣化率 (%)
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	Li_3BN_2	19
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	LiB_3O_5	12
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$	10
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	12
実施例 7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	LiBO_2	4
実施例 8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4

[0042] To the compound containing the lithium which covers the front face of a positive-electrode material, and boron so that clearly from this result It is lithium boron compound nitride Li_3BN_2 like the above-mentioned example 3. It compares, when it uses. The direction of the rate of a capacity degradation which used a lithium boron multiple oxide which is shown in examples

4-8 has decreased further, and it is LiBO₂ especially. Li₂B₄O₇ When it used, the rate of a capacity degradation has decreased very much, and the cycle property improved very much.

[0043] (Examples 9-13) LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ used in the above-mentioned example 3 as a positive-electrode material also in these examples as shown in the following table 2 LiBO₂ used in the above-mentioned example 7 as covering material which covers the front face of this positive-electrode material while using powder It was made to use it.

[0044] And it sets in these examples and is above-mentioned LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂. Covering material LiBO₂ added to powder As shown in the following table 3, a mole ratio In the example 9, in 0.05 mol % and the example 10, by 0.1 mol % and the example 11 Two mol%, As it became 20 mol% in the example 12 and it became 22 mol% in the example 13, these were mixed, this mixture was heat-treated at 650 degrees C like the case of the above-mentioned example 7 for 10 hours, and, other than this, was boiled, therefore each lithium secondary battery was produced like the case of the above-mentioned example 1.

[0045] And also about each lithium secondary battery of the examples 9-13 produced as mentioned above, like the aforementioned case, the cycle examination of charge and discharge was performed, it asked for the rate (%) of a capacity degradation of the electric discharge capacity of 250 cycle scale division to the electric discharge capacity of 1 cycle scale division, and the result was shown in the following table 3 together with the case of the lithium secondary battery of the above-mentioned example 7.

[0046]

[Table 3]

	正極材料	正極材料に対する LiBO ₂ の割合	容量劣化率 (%)
実施例9	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	0.05モル%	10
実施例10	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	0.1モル%	5
実施例11	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	2モル%	3
実施例7	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	10モル%	4
実施例12	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	20モル%	4
実施例13	LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	22モル%	10

[0047] LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ which is a positive-electrode material so that clearly from this result It is a powdered front face LiBO₂ When the amount of covering was made into the 0.1-20 mol domain of % in covering, the rate of a capacity degradation decreases very much, and the lithium secondary battery in which the cycle property was very excellent was obtained.

[0048]

[Effect of the invention] In a lithium cell [in / as explained in full detail above / this invention] Since a part of grain front face [at least] of the lithium transition-metals multiple oxide used for a positive electrode was covered with the compound containing a lithium and boron, When the reaction of this positive-electrode material and nonaqueous electrolyte etc. carries out by coming to be suppressed over a long period of time, and repeating charge and discharge, it is rare for electric discharge capacity to fall gradually like the conventional lithium cell, and the lithium cell excellent in the cycle property came to be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-330720

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 7 頁)

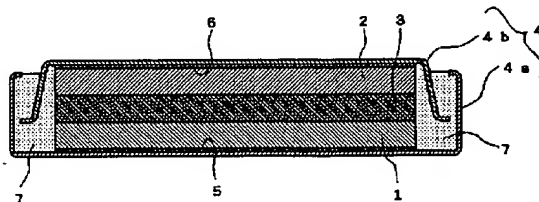
(21) 出願番号	特願平8-173055	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月11日	(72) 発明者	上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	藤本 洋行 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	砂川 拓也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松川 克明
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、リチウム又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池において、非水電解液が正極のリチウム遷移金属複合酸化物と反応して分解するのを抑制し、サイクル特性に優れたリチウム電池が得られるようにする。

【解決手段】 リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極1と、リチウム材料又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極2と、非水電解液とを備えたリチウム電池において、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部をリチウムと硼素とを含む化合物で被覆した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、リチウム材料又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池において、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を、リチウムと硼素とを含む化合物で被覆したことを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 請求項1に記載したリチウム電池において、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を、リチウムと硼素とを含む複合酸化物で被覆したことを特徴とするリチウム電池。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【0002】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、リチウム材料又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池に係り、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極を改良したリチウム電池に関するものである。

【0003】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池として、電解液に非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用して放電、充電を行なうようにしたリチウム電池が利用されるようになった。

【0004】ここで、このようなリチウム電池としては、負極にリチウム材料又はリチウムの吸蔵、放出が可能な材料を使用する一方、正極にリチウムと遷移金属とを含むリチウム遷移金属複合酸化物を使用したものが知られている。

【0005】しかし、このように正極にリチウム遷移金属複合酸化物を使用した従来のリチウム電池の場合、充放電を行なうサイクル時において、非水電解液が正極に用いたリチウム遷移金属複合酸化物と反応して分解し、充放電を繰り返して行なうと次第に放電容量が低下して、サイクル特性が悪いという問題があった。

【0006】このため、従来においても、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の表面を、硫化チタン TiS_2 や硫化モリブデン MoS_2 等で部分的に被覆し、リチウム遷移金属複合酸化物と非水電解液とが反応するのを抑制することが開発された。

【0007】しかし、このように TiS_2 や MoS_2 でリチウム遷移金属複合酸化物の表面を被覆した場合、リチウム遷移金属複合酸化物と非水電解液との反応がある程度抑制されるが、充放電を200サイクル以上行なうと、依然として非水電解液の分解等により放電容量が低下するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、リチウム

遷移金属複合酸化物を用いた正極と、リチウム又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、非水電解液が正極に用いたリチウム遷移金属複合酸化物と反応して分解するのが十分に抑制され、充放電を繰り返して行なった場合において、次第に放電容量が低下するということが少なく、長期にわたって安定して使用できるサイクル特性に優れたリチウム電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明におけるリチウム電池においては、上記のような課題を解決するために、リチウム遷移金属複合酸化物を用いた正極と、リチウム材料又はリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料を用いた負極と、非水電解液とを備えたリチウム電池において、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部をリチウムと硼素とを含む化合物で被覆するようにしたのである。

【0010】そして、この発明におけるリチウム電池のように、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を、リチウムと硼素とを含む化合物で被覆すると、この正極材料と非水電解液との反応が長期にわたって抑制されるようになり、充放電を繰り返して行なった場合においても、従来のように非水電解液が正極材料との反応により分解して放電容量が次第に低下するということが少なくなり、サイクル特性に優れたリチウム電池が得られるようになる。

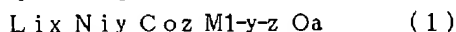
【0011】ここで、この発明におけるリチウム電池において、正極に用いるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を被覆するリチウムと硼素とを含む化合物としては、リチウムと硼素とを含む複合窒化物や、リチウムと硼素とを含む複合酸化物等の様々な化合物を使用することができ、特に、リチウムと硼素とを含む複合酸化物を用いることが好ましく、更に好ましくは、 $LiBO_2$ や $Li_2B_4O_7$ を用いることが好ましい。これは、リチウムと硼素とを含む複合窒化物等に比べて、リチウムと硼素とを含む複合酸化物の方がリチウムイオンの透過性に優れ、充放電による正極材料の劣化等が抑制され、よりサイクル特性が向上するものと考えられる。

【0012】また、このようにリチウムと硼素とを含む化合物によって上記のリチウム遷移金属複合酸化物の表面を被覆するにあたり、このリチウムと硼素とを含む化合物の量が少ないと、正極材料と非水電解液との接触による非水電解液の分解等を十分に抑制することができなくなる一方、このリチウムと硼素とを含む化合物の量が多くなりすぎると、このリチウムと硼素とを含む化合物自体におけるリチウムの吸蔵、放出能力が低く、正極全体としてのリチウムの吸蔵、放出能力が低下してサイクル特性も悪くなるため、好ましくは、上記のリチウムと

硼素とを含む化合物の量が、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物に対して0.1~20mol%の範囲になるようにする。

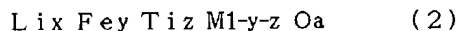
【0013】また、この発明におけるリチウム電池において、正極材料として使用するリチウム遷移金属複合酸化物としては、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な材料とし従来より一般に使用されているものを用いることができ、例えば、下記の構造式(1)、(2)で表わされるリチウム遷移金属複合酸化物等を用いることができる。特に、下記の構造式(1)で示される少なくともリチウムとニッケルとコバルトとを含むリチウム遷移金属複合酸化物を用いると、このリチウム遷移金属複合酸化物におけるリチウムイオンを吸蔵、放出する能力が優れているため、よりサイクル特性に優れたリチウム電池が得られるようになって好ましい。

【0014】



〔この構造式(1)中において、MはB, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, Wの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、x, y, z及びaは、 $0 < x < 1.3$ 、 $0.5 \leq y+z \leq 1$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ であり、xは充放電によって変化する。〕

【0015】



〔この構造式(2)中において、MはB, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, W, Co, Niの中から選ばれる少なくとも1種の元素であり、x, y, z及びaは、 $0 < x < 1.3$ 、 $0.5 \leq y+z \leq 1$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ であり、xは充放電によって変化する。〕

【0016】また、この発明におけるリチウム電池において、負極に使用する負極材料としては、金属リチウムや、Li-Al, Li-In, Li-Sn, Li-Pb, Li-Bi, Li-Ga, Li-Sr, Li-Si, Li-Zn, Li-Cd, Li-Ca, Li-Ba等のリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を用いることができる。

【0017】また、この発明におけるリチウム電池において使用する非水電解液としては、従来より一般に使用されている非水電解液を用いることができる。

【0018】そして、この非水電解液における溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせ

て使用することができる。

【0019】また、この非水電解液において、上記の溶媒に溶解させる溶質としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 、ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 、過塩素酸リチウム LiClO_4 、テトラフルオロホウ酸リチウム LiBF_4 、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム化合物を使用することができる。

【0020】

【実施例】以下、この発明に係るリチウム電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この発明の実施例に係るリチウム電池がサイクル特性等の点で優れていることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム電池は、下記に示した実施例のものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができるものである。

【0021】(実施例1)この実施例におけるリチウム電池においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用いて、図1に示すような直径が24.0mm、厚さが3.0mmの扁平型になったリチウム二次電池を得るようにした。

【0022】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、 Li_2CO_3 と Fe_2O_3 とをモル比1:1の割合にして乳鉢内において混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において850℃で20時間熱処理し、その後、これを石川式らいかい乳鉢中において粉碎して、正極材料に使用する LiFeO_2 の粉末を得た。

【0023】そして、この正極材料 LiFeO_2 粉末にリチウムと硼素を含む複合窒化物 Li_3BN_2 を加え、正極材料 LiFeO_2 粉末とリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 とをモル比10:1の割合になるようにして混合した後、この混合物を650℃で10時間熱処理し、上記の正極材料 LiFeO_2 粉末の表面をこのリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆させた。

【0024】次いで、このように正極材料 LiFeO_2 粉末の表面が Li_3BN_2 で被覆された材料と、導電剤であるアセチレンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを重量比90:6:4の割合で混合して正極合剤を調整し、この正極合剤を2トン/cm²の圧力で加圧して直径20mmの円板状に成型した後、これを250℃で2時間熱処理して正極を作製した。

【0025】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、所定厚みの金属リチウムの圧延板を直径20mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0026】〔非水電解液の調製〕非水電解液を調製するにあたっては、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを1:1の体積比で混合させた混合溶

媒を用い、この混合溶媒に溶質として過塩素酸リチウム LiClO_4 を 1mol/l の割合で溶解させて非水電解液を調製した。

【0027】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図1に示すように、上記のようにして作製した円盤状の正極1と負極2との間に上記の非水電解液を含浸させたセパレータ3を挟み込み、これらを正極缶4aと負極缶4bとによって形成される電池缶4内に収容させ、正極1を正極集電体5を介して正極缶4aに接続させる一方、負極2を負極集電体6を介して負極缶4bに接続させ、この正極缶4aと負極缶4bとをポリプロピレン製の絶縁性パッキン7により電気的に絶縁させて、リチウム二次電池を作製した。そして、このリチウム二次電池の内部で生じた化学エネルギーを正極缶4aと負極缶4bの両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出すようにした。

【0028】（比較例1）この比較例においては、正極を作製するにあたり、正極材料として上記実施例1と同様にして作製した LiFeO_2 粉末を用いる一方、この正極材料 LiFeO_2 粉末の表面を上記のリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆しないようにし、それ以外については、上記実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0029】（実施例2）この実施例においては、正極を作製するにあたり、 Li_2CO_3 と TiO_2 とをモル比1:2の割合になるようにして乳鉢内で混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において850℃で20時間熱処理し、その後、これを石川式らいかい乳鉢中において粉碎して、正極材料として使用する LiTiO_2 の粉末を得た。

【0030】そして、この正極材料 LiTiO_2 粉末と、上記の実施例1で用いたリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 とをモル比10:1の割合で混合した後、この混合物を650℃で10時間熱処理して、正極材料 LiTiO_2 粉末の表面をリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆させ、それ以外については、上記実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0031】（比較例2）この比較例においては、正極を作製するにあたり、正極材料として上記実施例2において得た LiTiO_2 粉末を用いる一方、この正極材料

LiTiO_2 粉末の表面を上記のリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆しないようにし、それ以外については、上記実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0032】（実施例3）この実施例においては、正極を作製するにあたり、 LiOH と Ni(OH)_2 と Co(OH)_2 とをモル比2:1:1の割合になるようにして乳鉢内で混合した後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において750℃で20時間熱処理し、その後、これを石川式らいかい乳鉢中において粉碎して、正極材料として使用する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末を得た。

【0033】そして、この正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末と、上記の実施例1で用いたリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 とをモル比10:1の割合で混合した後、この混合物を650℃で10時間熱処理して、上記の正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末の表面をリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆させるようにし、それ以外については、上記実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0034】（比較例3）この比較例においては、正極を作製するにあたり、正極材料として上記実施例3において得た $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末を用いる一方、この正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末の表面を上記のリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 で被覆しないようにし、それ以外については、上記実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0035】次に、上記の実施例1～3及び比較例1～3の各リチウム二次電池について、それぞれ充電電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ で4.3Vまで充電させた後、放電電流密度 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ で2.5Vまで放電させ、この工程を1サイクルとして、このような充放電を250サイクル繰返すサイクル試験を行なった。そして、1サイクル目における各リチウム二次電池の放電容量を測定すると共に、250サイクル目における各リチウム二次電池の放電容量を測定し、1サイクル目の放電容量に対する250サイクル目の放電容量の容量劣化率(%)を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0036】

【表1】

	正極材料	被覆材料	容量劣化率 (%)
実施例1	LiFeO_2	Li_3BN_2	28
実施例2	LiTiO_2	Li_3BN_2	28
実施例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	Li_3BN_2	19
比較例1	LiFeO_2		35
比較例2	LiTiO_2		35
比較例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$		30

【0037】この結果から明らかなように、リチウム遷移金属複合酸化物からなる各正極材料の表面にリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 を付着させた実施例1～3の各リチウム二次電池は、各正極材料の表面にリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 を付着させなかった比較例1～3の各リチウム二次電池に比べて容量劣化率が低くなって、サイクル特性が向上されており、特に、正極材料としてリチウムとニッケルとコバルトを含む複合酸化物である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を用いた場合には、より容量劣化率が少なくなっていて、サイクル特性がさらに向上されていた。

【0038】（実施例4～8）これらの実施例においては、下記の表2に示すように、正極材料として上記の実施例3において使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末を用いるようにし、この正極材料の表面を被覆するリチウムと硼素とを含む化合物の種類を変更させ、それ以外については、上記実施例1の場合と同様にして各リチウム二次電池を作製した。

【0039】ここで、上記の正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末の表面を被覆する被覆材料として、下記の*

*表2に示すように、実施例4においては LiB_3O_5 を、実施例5においては $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ を、実施例6においては $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ を、実施例7においては LiB_2O_7 を、実施例8においては $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用い、上記の正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末とこれらのリチウム硼素複合酸化物とをそれぞれモル比10:1の割合になるようにして混合した後、この混合物を650℃で10時間熱処理し、上記の正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末の表面を上記の各リチウム硼素複合酸化物で被覆させるようにした。

【0040】そして、上記のようにして作製した実施例4～8の各リチウム二次電池についても、前記の場合と同様にして、充放電のサイクル試験を行ない、1サイクル目の放電容量に対する250サイクル目の放電容量の容量劣化率(%)を求め、その結果を、上記の実施例3のリチウム二次電池の場合と合わせて下記の表2に示した。

【0041】

【表2】

	正極材料	被覆材料	容量劣化率 (%)
実施例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	Li_3BN_2	19
実施例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	LiB_3O_5	12
実施例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_{11}$	10
実施例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$	12
実施例7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	LiBO_2	4
実施例8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	4

【0042】この結果から明らかなように、正極材料の表面を被覆するリチウムと硼素を含む化合物に、上記の実施例3のようにリチウム硼素複合窒化物 Li_3BN_2 を用いた場合に比べ、実施例4～8に示すようなリチウム硼素複合酸化物を用いた方が容量劣化率が更に少なくなっており、特に、 LiBO_2 や $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を用いた場合には、容量劣化率が非常に少なくなっており、サイクル特性が非常に向上した。

【0043】(実施例9～13)これらの実施例においても、下記の表2に示すように、正極材料として、上記の実施例3において使用した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末を用いる一方、この正極材料の表面を被覆する被覆材料として、上記の実施例7において用いた LiBO_2 を使用するようにした。

【0044】そして、これらの実施例においては、上記の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末に対して加える被覆材料 LiBO_2 のモル比を、下記の表3に示すように、実*

* 実施例9では0.05mol%、実施例10では0.1mol%、実施例11では2mol%、実施例12では20mol%、実施例13では22mol%になるようにしてこれらを混合させ、この混合物を上記実施例7の場合と同様に650℃で10時間熱処理し、それ以外については、上記実施例1の場合と同様にして各リチウム二次電池を作製した。

【0045】そして、上記のようにして作製した実施例9～13の各リチウム二次電池についても、前記の場合と同様にして、充放電のサイクル試験を行ない、1サイクル目の放電容量に対する250サイクル目の放電容量の容量劣化率(%)を求め、その結果を下記の表3に上記実施例7のリチウム二次電池の場合と合わせて示した。

【0046】

【表3】

	正極材料	正極材料に対する LiBO_2 の割合	容量劣化率 (%)
実施例9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	0.05モル%	10
実施例10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	0.1モル%	5
実施例11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	2モル%	3
実施例7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	10モル%	4
実施例12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	20モル%	4
実施例13	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	22モル%	10

【0047】この結果から明らかなように、正極材料である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末の表面を LiBO_2 ※50%の範囲にすると、非常に容量劣化率が少なくなり、サ

※で被覆するにあたり、その被覆量を0.1～20mol

11

イクル特性が非常に優れたリチウム二次電池が得られた。

【0048】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明におけるリチウム電池においては、正極に使用するリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の少なくとも一部を、リチウムと硼素とを含む化合物で被覆したため、この正極材料と非水電解液との反応等が長期にわたって抑制されるようになり、充放電を繰り返して行なった場合においても

12

従来のリチウム電池のように放電容量が次第に低下するということが少なく、サイクル特性に優れたリチウム電池が得られるようになった。

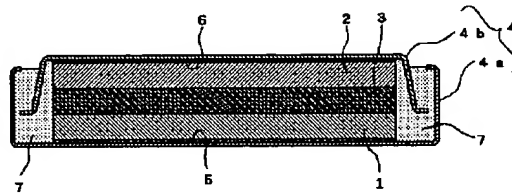
【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例及び各比較例におけるリチウム電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成8年8月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】（実施例2）この実施例においては、正極

を作製するにあたり、 Li_2CO_3 と TiO_2 とをモル比1:2の割合になるようにして乳鉢内で混合させた後、この混合物を乾燥空気雰囲気下において850℃で20時間熱処理し、その後、これを石川式らいかい乳鉢中において粉砕して、正極材料として使用する LiTiO_2 の粉末を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 幹也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

PAT-NO: JP409330720A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09330720 A
TITLE: LITHIUM BATTERY
PUBN-DATE: December 22, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UEHARA, MAYUMI	
FUJIMOTO, HIROYUKI	
SUNAKAWA, TAKUYA	
YAMAZAKI, MIKIYA	
NOMA, TOSHIYUKI	
NISHIO, KOJI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP08173055
APPL-DATE: June 11, 1996

INT-CL (IPC): H01M004/58 , H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the reaction of a positive electrode material with a nonaqueous electrolyte over a long period, and provide a lithium battery excellent in cycle characteristic in which the lowering of the service capacity is minimized even when charging and discharging are repeated by covering the particle surface of a lithium transition metal compound oxide used in a positive electrode with a compound containing lithium and boron.

SOLUTION: This lithium battery has a positive electrode 1 using a lithium transition metal compound oxide, a negative electrode 2 using a lithium material or a material capable of storing and releasing lithium ion, and a nonaqueous electrolyte. At least a part of the particle surface of the lithium transition metal compound oxide used in the positive electrode 1 is covered with a compound containing lithium and boron. Thus, it is suppressed that the nonaqueous

electrolyte is reacted with the lithium transition metal compound oxide of the positive electrode and decomposed, and the drop of the service capacity is moderated to improve the cycle characteristic.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO